

超流體簡介及其在環境科學上之應用

劉 希 平*

一、簡 介

超流體(supercritical fluid)是物質在其臨界點(臨界溫度和臨界壓力之交會點)以上的一種現象。超流體是屬於流體的一種，其性質兼具氣體之可壓縮性、擴散性和近似液體之密度和溶解度。1980年初期，一些研究學者嘗試著將理論上之超流體應用在科技研究上，如分析化學和萃取工業等。而超流體之主要技術關鍵乃在物質臨界壓力之限制(一般物質之臨界壓力大多在50個大氣壓力以上)，但隨著高壓幫浦的發展，超流體之應用範圍也隨之擴大了。

近年來，工業界已經使用超流體萃取技術來分離附著在產品內之雜質和致癌物，例如利用二氯化碳超流體可將菸草內之尼古丁及咖啡中之咖啡因萃取出來，而不破壞產品之品質和風味。此外，超流體並應用在環境污染物之化學萃取分析上，例如環境中之多氯聯苯(Poly Chlorinated Biphenyl, PCBs)和多環芳香族碳氫化合物(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs)，超流體之主要優點是利用其優越的萃取能力來縮短萃取時間，而其萃取效率亦較傳統液態有機溶劑萃取為高。

本文將介紹超流體之特性和二氯化碳超流體在PAHs上之萃取分析，並和傳統有機化學分析比較。此外，並且介紹超流體技術應用在環境工程上之可能性－超流體萃取器連接GC/MS 和超流體萃取技術應用於活性碳脫附處理。

二、超流體之簡介

超流體是流體之一種。一般流體泛指氣體和液體，其分界點為“沸點”。在一個大氣壓力下，沸點以上之流體為氣體；沸點以下之流體為液體。事實上，壓力在流體範圍內扮演著一個極重要的角色。氣體在一個固定溫度的情況下，隨著壓力增加，氣體分子將逐漸靠近，進而產生以下性質：

*美國明尼蘇達洲大學博士班研究生

- 1 密度增加 - 因為單位體積內分子數增多。
- 2.擴散性降低 - 因為分子密集，故不易擴散。
- 3.黏滯性增加 - 因為分子密集，故分子流動時阻力增大。
- 4.溶解能力增加 - 因分子間距離減小，故可利用其分子鍵結力、凡得瓦力來溶解其他物質。

然而超流體和氣體、液體之分界為何呢？其分界點便是物質在其氣體、液體之臨界點。圖 1 顯示一般物質之氣體、液體和超流體的分界。在一般情況下，液體之沸點隨著壓力升高而升高。當壓力升高到臨界壓力以上，且溫度亦達臨界溫度以上時（亦即臨界點以上），此時之流體即稱為超流體。一般而言，超流體與氣體、液體間並無很明顯的分界，但對於在臨界溫度以下之液體，增加壓力無法使其成為超流體；對於臨界壓力以下之氣體，升高溫度亦難使其成為超流體。因而對於超流體技術而言，溫度和壓力均是重要控制因素。

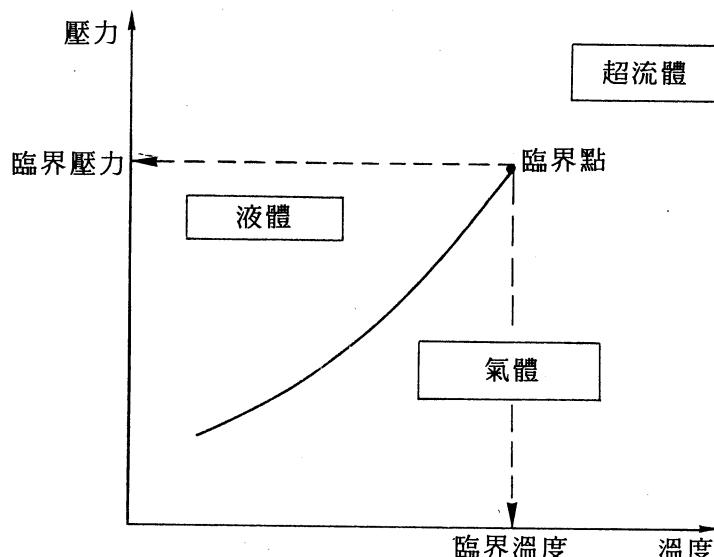


圖 1 氣體、液體和超流體之分界圖

超流體與氣體和液體均有相類似之處，許多超流體物理性質均界於氣體和液體之間，表 1 列出了二氧化碳於此三種流體中之物理性質。

表 1 二氧化碳於氣體、超流體和液體之物理性質

流 體	密度(g/ml)	黏滯度(poise)	擴散度(cm ² /sec)
氣 體	0.001	0.00005~0.00035	0.01~1.0
超流體	0.2~0.9	0.0002~0.001	0.00033~0.00001
液 體	0.8~1.0	0.003~0.024	0.000005~0.00002

(取自參考資料(1))

一般來說，超流體之密度遠大於氣體，而其黏滯度和擴散度則視其溫度、壓力而定。在定溫條件下，隨著壓力增加，超流體之黏滯度增加及擴散度降低，亦即小幅度的壓力變化，可以使超流體之物理性質顯著改變。

三、二氧化碳超流體之化學萃取

表 2 列出了數種不同物質之臨界溫度和臨界壓力資料。由表 2 中可得知，水、正己烷和氨之臨界點均相當高，因而此三種物質之超流體效應極難達到。但對於 N_2O 、 二氧化碳和乙烯而言，其臨界溫度均在室溫左右，而三者之臨界壓力亦不高，所以都是很合適的超流體物質。但由此三者之化學性質來看， N_2O 是一種強氧化物質，與空氣混合後具有爆炸之危險性，而乙烯具有高度易燃性。因而在超流體實驗上，此二種化合物並非十分合適。然而二氧化碳之高度化學穩定性、不可燃和略帶極性之特性，使得二氧化碳成為一種理想之超流體實驗材料。

表 2 數種化合物之臨界溫度與臨界壓力

化 合 物	臨界溫度(°C)	臨界壓力(atm)
水(H_2O)	374.2	218
正己烷(n -Hexane, C_6H_{14})	234.2	30
氨(NH_3)	132.5	111
一氧化二氮(N_2O)	36.5	72
二氧化碳(CO_2)	31.1	73
乙烯(Ethylene, C_2H_4)	9.5	50

(本表取自 Perry's Chemical Handbook)

在超流體化學萃取方面，超流體以近似液體的密度和溶解度，再加上類似氣體的高擴散度和低黏滯度，使得超流體成為一種相當優良的萃取劑。高溶解度使有機物可以迅速溶於超流體，而高擴散度和低黏滯度使得超流體深入固體物核心，此二效應使得超流體之萃取效率提高。此外，由於超流體具有近乎氣體之質量傳送率，再加上其優良的萃取效率，使得超流體萃取在很短的時間內，即可達到95%以上之萃取率。和液體有機溶劑萃取比較下，對於相同的萃取率而言，一般液體萃取約需100 次循環萃取，大約需時24小時；而10%甲醇—二氧化碳超流體僅耗時約60分鐘左右。

在超流體的研究實驗中，二氣化碳是最廣泛使用之超流體材料，主要的考慮因素是：
：

- 1.二氣化碳的臨界溫度為31°C，臨界壓力為73個大氣壓，在此二條件下，二氣化碳的超流體效應較容易達到。
- 2.液態二氣化碳在室溫下之壓力約為60個大氣壓，若將液態二氣化碳直接注入高壓幫浦內，可省下許多加壓體積和加壓時間。
- 3.二氣化碳是一種相當穩定之化合物，它的不可燃性使超流體在高壓下之安全性提高。
- 4.二氣化碳本身略帶極性之化學構造，使得純二氣化碳超流體可以萃取一些極性有機物。
- 5.在超流體萃取後，減壓之二氣化碳可以直接逸散至大氣中，而不致產生二次污染。
- 6.二氣化碳可以混合不同比例之極性改良劑（如甲醇），來增加超流體對各種不同極性物質（例如低分子量之PAH）、高分子量之PAH和PCB等）之萃取率。但隨著極性改良劑之增加，超流體之臨界溫度和臨界壓力均會改變。
- 7.液態二氣化碳很容易購得，而且價格便宜。

以上諸多因素使得二氣化碳成為超流體萃取之主角，而許多實驗亦證實二氣化碳是一個極優良之超流體萃取劑，因而本文以下將以二氣化碳來介紹超流體萃取PAHs之過程與實驗。

四、傳統液態有機溶劑和超流體對固體物萃取之比較

萃取固體物中之有機物是使有機溶劑與固體物接觸，有機溶劑溶解固體物中之有機物，而後再分離有機溶劑和固體物。由於萃取效率隨著萃取儀器、有機溶劑種類、固體物之性質和有機物之性質有密切關係，例如對同一萃取有機溶劑和相同之有機物而言，飛灰的萃取效率便低於土壤之萃取效率，其原因可能是飛灰之粒子粒徑較小，因而密集之粒子使有機溶劑無法有效地與每一粒子接觸，因而其萃取效率較低。

傳統的液體有機溶劑萃取（亦稱Soxhlet式萃取）是利用熱將有機溶劑自底部燒杯蒸發為氣體，而氣體上升至萃取器後，再以冷卻器冷凝氣體之有機溶劑為液態，待液態有機溶劑累積到一定高度後，再以倒虹吸管流入底部燒杯。此萃取方式是利用液態有機溶劑之沸點較絕大多數有機物之沸點為低，因而有機溶劑可以循環萃取固體物中之有機物。其優點是液態有機溶劑之溶解度大，在大量的有機溶劑沖洗下，可得到相當好之萃取率。但其缺點亦有1.耗時：一般而言，一次液體有機溶劑循環約耗時10分鐘（視萃取器大小而定），若固體物需要100次循環方可得到良好萃取率的話，則需費時16小時以上，一般多做24hr萃取。2.有機物僅限於高於有機溶劑沸點者，因沸點低之有機物將有揮發之可能性。3.有機物在高溫下熱分解之可能性。4.此方式需耗用大量高純度之有機溶劑，而隨後之濃縮步驟亦耗時，產生污染的機會也增加，此外在有機溶劑價格日益高

漲的今日，Soxhlet 萃取之成本將隨之增高。5.此方式會產生大量之有害廢棄溶劑和在濃縮過程中釋放大量氣態之有機溶劑至空氣中，造成污染。

相對地，超流體萃取是利用高壓幫浦輸送適當甲醇比例之二氣化碳超流體通過固體物，藉著超流體之溶解度及擴散度來萃取固體物中之有機物，最後將超流體導入少量的有機溶劑中（少於10毫升之二氯甲烷，DCM），以吸收超流體內之甲醇和有機物，而減壓後之二氣化碳則逸散到空氣中。超流體萃取之優點為：1.萃取過程中，甲醇—二氣化碳超流體之純度相當高，而且毋須循環。2.由於萃取溫度僅略高於室溫，且全部萃取過程係在一個密閉系統中，因而適用各種不同沸點之有機物。3.由於超流體之高溶解度和快速的質量傳送率，使萃取時間通常少於 1小時。4.有機溶劑耗用量少和產生較少的有害有機溶劑廢液。5.省略了傳統化學萃取之濃縮步驟，相對地，亦減少樣本受污染的機會。然而超流體萃取也有其缺點：1.對於不同性質之固體物和有機物，必須發展不同之超流體操作條件，此項研究需花用相當多的時間和人力。2.超流體萃取器迄今尚未發展完全，仍有許多問題尚待探討。例如降壓後之二氣化碳會使一些低沸點之有機物隨著二氣化碳逸散，以及毛細導流管在二氣化碳降壓時，容易破裂等。3.設備昂貴，而且在高壓下操作之安全性問題。

基於液態有機溶劑萃取和超流體萃取之萃取率比較，吾人設計了一個針對PAH 萃取率之實驗。本次實驗之固體物是都市落塵(urban dust)，此樣本是購自美國國家標準局(National Bureau of Standards, 編號SRM 1649)，此都市落塵之PAH 標準檢定濃度列於表 3。

表 3 24小時Soxhlet 式和60分鐘超流體萃取率之比較

P A H	濃 度 ($\mu\text{g/g}$, ppm)		
	NBS檢定值	Soxhlet萃取 (24小時)	超流體萃取 (60分鐘)
d-10 acenaphthene (164)	1.0*	0.95±0.03	1.02±0.04
d-12 Chrysene (240)	1.0*	0.96±0.04	0.95±0.02
d-12 Perylene (264)	1.0*	0.86±0.06	0.90±0.08
fluoranthene (202)	7.1±0.5	7.2±0.8	7.4±0.4
benzo[a] Anthracene (228)	2.6±0.3	2.6±0.5	2.9±0.5
benzo[a] Pyrene (252)	2.9±0.5	2.8±0.4	3.2±0.3
benzo[ghi] Perylene (276)	4.5±1.1	3.7±0.4	4.3±0.3
indeno [1.2.3-cd] pyrene (276)	3.3±0.5	2.3±0.4	3.1±0.2

*實驗前注入都市落塵內之重氮PAH 濃度。

綜合以上傳統有機溶劑萃取和超流體萃取之特點，將兩者之比較列於表 4。

表 4 有機溶劑萃取和超流體萃取之比較

項 目	有機溶劑萃取	超流體萃取
1. 萃取率	92±6%	96±8%
2. 萃取時間	24小時	60分鐘
3. 每一樣品之有機溶劑耗用量(不包括洗滌所耗用之有機溶劑)	300毫升	5 毫升
4. 廢棄有機溶劑量(包括洗滌和濃縮過程中逸散到空氣中之有機溶劑)	400毫升	20毫升
5. 人力需求	多	少
6. 產生污染之機會	大(因步驟繁複)	小(因在密閉情況下萃取)
7. 設備費用	低	高
8. 每一樣品之操作費用	高(因使用有機溶劑多)	低(因使用有機溶劑少)

對於液態有機溶劑實驗，首先將約100 毫克之都市落塵放入圓筒濾紙（此圓筒濾紙為玻璃纖維材質，事先已用450°C 高溫烘燒12小時，以去除濾紙內雜質），而後以丙酮(Acetone) 作Soxhlet 式24小時萃取，最後以k-D 濃縮器和高純氮氣將樣品濃縮至0.1 毫升，再注入內部標準液後，以GC/MS分析。

關於超流體萃取實驗，先將約100 毫克之都市落塵置入萃取器，而後以10%之甲醇-二氧化碳超流體（壓力：4500psi, 萃取溫度：40°C）萃取60分鐘，最終溶液是以 5毫升之二氯甲烷吸收逸散之超流體。而後以氮氣濃縮此最終溶液至 0.1亮升，再注入內部標準液後，以GC/MS 分析。

在進行此二項實驗以前，吾人使用重氫PAHs作為萃取率之依據。重氫PAH 之化學特性和其它普通PAH大致相同，僅將氫原子以重氫原子（分子量為2）替代。因自然界中沒有重氫化合物，因而重氫化合物適合作追蹤劑。吾人將定量之重氫PAH 注入都市落塵內，而後再進行實驗，以期測得重氫PAHs之萃取率，作為整個樣品萃取率之依據。吾人注入之重氫PAH包括1.D-10 Acenaphthene（分子量為164）。2.D-12 Chrysene（分子量為240）。3.D-12Perylene（分子量為264），分別代表不同分子量範圍之PAHs。

吾人使用Hewlett-Packard 公司之氣相層析質量儀(GC/MS，型號5985B)，偵探器為選擇離子偵測儀(Selected Ion Monitor,SIM)，層析管柱為30m×0.25mm,i.d.之DB-5 (J&W Scientific Inc.)，注射器溫度為270°C ，SIM 溫度為290°C ，使用氮氣作為載送氣體，流量為0.6ml/min(80°C)，溫升計畫為第一階段為65°C 至125°C (25°C/min)，在125°C 停留 1分鐘，第二階段為125°C 至290°C (6°C/min)，在290°C 停留 4分鐘。

同樣之Soxhlet 萃取和超流體萃取均重覆三次，以求得平均萃取率和其標準偏差，

其結果列於表3。由表中可得知60分鐘之10%甲醇-二氧化碳超流體萃取之萃取率和24小時Soxhlet式萃取之效果相類似，而超流體萃取在高分子量之PAH萃取率方面較Soxhlet式萃取為佳。

五、超流體萃取器之簡介

超流體萃取器是將被萃取物置於一個能耐高壓之萃取器內，而後使超流體通過萃取器，藉由超流體之溶解力和快速的質量傳送率來進行萃取。超流體萃取器之主要構造有1.高壓幫浦。2.溫控萃取器。3.毛細導流管和4.最終吸收設備。其裝置如圖2所示。

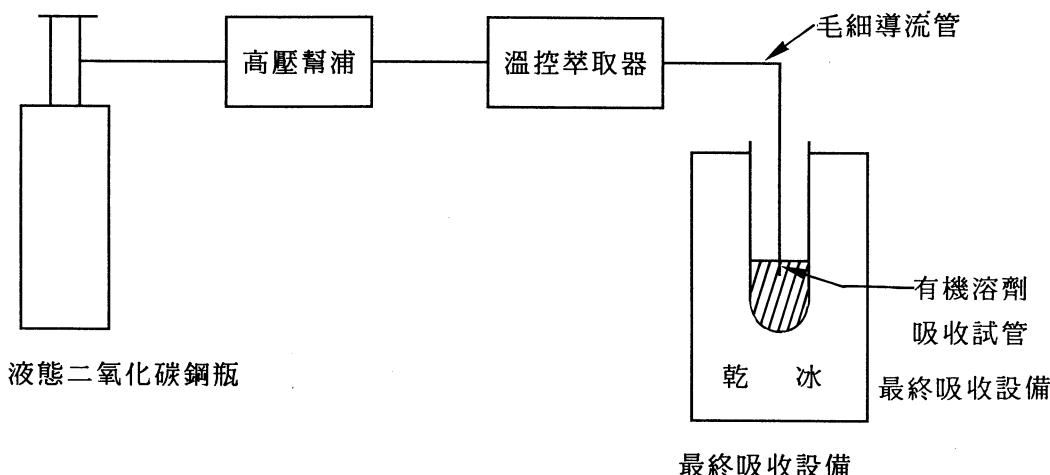


圖2 超流體萃取器之主要構造示意圖

各主要構造之功能說明如下：

- 1.高壓幫浦：高壓幫浦是超流體萃取器之心臟，其主要功能是將不同比例之甲醇-二氧化碳液體（亦可以用其他適合做為超流體之物質）加壓至超流體狀態。臨界溫度和臨界壓力是依甲醇、二氧化碳混合比例而定，而甲醇、二氧化碳混和比例則視欲萃取之有機物而定。
- 2.溫控萃取器：溫控萃取器是使甲醇-二氧化碳超流體在定溫下通過固體物進行萃取，並使超流體保持在其臨界溫度以上。一般而言，較高的萃取溫度可得到較好的萃取率。
- 3.毛細導流管：由於整個超流體萃取系統是在一個高壓狀態（通常壓力在200個大氣壓力以上），因而無法以閥門來調節其超流體萃取流量。而毛細導流管之主要功能有二，一為調整超流體流量，利用不同內徑之毛細管，可以大約控制其流量，內徑大者，

超流體流量較大；另一功能為使超流體自高壓狀態降壓至一大氣壓，並使其通過最終吸收溶液。為了得到較高之萃取率，適當的超流體流量是必要的，因過高的流量使超流體與最終吸收溶液之接觸機會減小，而且高流量會使低分子量之化合物之再揮發性提高，亦即會伴隨高流量之二氧化碳逸散到空氣中。反之，過低的流量將使萃取時間延長，而失去超流體萃取器之優勢。一般毛細導流管是無填充物之矽膠毛細管，其內徑可由 $20\text{ }\mu\text{m}$ 自 $100\text{ }\mu\text{m}$ 。

4. 最終吸收設備：此設備之主要功能是以少量之有機溶劑去吸收經由毛細導流管逸散的超流體內之有機物，而包圍在吸收試管外部的是冷卻設備，可用乾冰或液態氮來控制其溫度在二氧化碳沸點以上（零下 78.5°C ），如此二氧化碳得以揮發，而將有機物保持在低溫狀態。目前最佳之吸收溶劑是二氯甲烷，因其對大多數有機物之溶解度均相當高。

在超流體萃取實驗中，影響有機物萃取率之因素有1. 甲醇—二氧化碳混合比例；2. 超流體壓力。3. 萃取器之溫度以及4. 超流體流量，亦即毛細導流管之內徑大小。此四因素與萃取率，萃取時間息息相關，而必須以實驗來決定此四個因素。

六、超流體萃取技術之應用及未來發展方向

雖然超流體萃取技術和儀器仍在發展階段中，但超流體萃取技術已應用在許多工業科技和科學研究上，如分離香煙中之尼古丁和去除咖啡中之咖啡因等。以下將介紹兩個超流體萃取技術之發展方向：

1. 超流體萃取器連接GC/MS

以往有機物分析是經過萃取、濃縮步驟後，以高純氮氣濃縮樣品之最終溶液至 $100\text{ }\mu\text{l}$ ，而後 $2\text{ }\mu\text{l}$ 至 GC/MS 內分析其有機物含量，再換算樣品內之總有機物量。依照此一方法，僅有 2% 之樣品得以進入 GC/MS 內分析，相對地 98% 之樣品僅為配角，換言之，98% 之固體物是多餘的。

超流體萃取技術之優點除了其萃取時間短外，其最終溶液量亦少。因此若能將超流體萃取器和 GC/MS 連接，亦即將最終溶液全部注入 GC/MS，則在相同的檢測濃度要求下，固體物僅需以往分析之 2% 即可。例如大氣中 PAH 濃度相當低，所以大多使用高量採樣器(High Volume Sampler, $0.8\sim 1\text{m}^3/\text{min}$)取樣 24 小時，才可以測得 PAH 之濃度。然而在利用超流體萃取器連接 GC/MS 技術，若以同樣採樣方法僅需 30 分鐘的採樣時間即可，此一方法尤其適用於微量樣本之分析，如空氣中之微粒和氣體中之有機物濃度。

Smith R.D.(2) (3) 和 Kalinoski h.t.(4) 等人先後發表了超流體萃取器連接 GC/MS 之報告，先後測試了煤焦、柴油和沉泥之有機物濃度。而 Hawthorne S.B.(5) 則於 1988 年提出以毛細管連接超流體萃取器和 GC/MS 之技術，因而使超流體萃取分析技術向前

邁進了一大步。以往，固體物中之有機物分析需時30小時左右（約兩個工作天），現在在這項技術下，僅耗時 2小時，而且完全不經由人工操作，其準確性自然提高不少。

2.活性碳之脫附

目前活性碳之吸附是工業界廣泛使用之污染防治技術，尤其是防制空氣污染。然而活性碳是一種價格昂貴之物質，若未能反覆使用活性碳，經濟因素將使活性碳之優點大打折扣。一般活性碳脫附是利用水蒸氣或高溫處理，使已吸附在活性碳內之有機物脫附，但其脫附效果並不顯著。此外，脫附後之有機物又成為另一個污染源，又需要另外的防制設備來處理。

但若使用二氧化碳超流體萃取技術，一方面可使脫附時間縮短、脫附效果增高，另一方面脫附之有機物質可以用少量的有機溶劑予以吸收，溢散之二氧化碳並不構成新的空氣污染。而少量的有機溶劑可以使用高溫燃燒法，於焚化爐中焚化，毋須另外的防制設備。雖然二氧化碳超流體萃取技術有許多潛在的優點，但其對活性碳脫附技術而言，仍有待研究發展。

七、結論

雖然超流體萃取技術才發展短短十年，但其潛在性的優點仍是現今研究的主要課題。可預期地，超流體萃取將成為未來化學分析之利器，但不同之超流體特性，萃取能力和操作條件仍有待進一步地探討。而超流體萃取器與GC/MS 連接技術之發展，將可以使化學分析在微量的環境污染分析上，向前邁進一大步。

八、參考文獻

- (1)Majors, R.E. Supercritical fluid extraction - An Introduction, LC.GC, Vol.9, No.2, P.78-86, 1990 o
- (2)Smith, R.D. and Udseth, H.R. New Method for the Direct Analysis of Supercritical Fluid Coal Extraction and Liquefaction, Fuel, Vol.62, P.466-468, 1983 o
- (3)Smith, R.D. ;Udseth, H.R. and Hazlett, R.N. Diesel Fuel Marine and Sediment Analysis", Fuel, Vol.64, P.810-815, 1985 o
- (4)Kalinowski, H.T. ;Udseth, R.D. ;Wright, B.W. and Smith, R.D. Supercritical Fluid Extraction and Direct Fluid Injection Mass Spectrometry for the Determination of Trichothecene Mycotoxins in Wheat Samples, Anal.Chem.

Vol.58, P.2421-2425, 1987 o

(5) Hawthorne, S.B. and Miller, D.J., Supercritical Fluid Chromatography Mass Spectrometry Using a Simple Capillary-Direct Interface, Fresenius Z. Anal. Chem. Vol.330, .235-236, 1988 o